

244

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/58
H01M 4/02 H01M 10/36
H01M 10/40

[21] 申请号 00126985.2

publication date
[43] 公开日 2001 年 4 月 18 日

[11] 公开号 CN 1291800A

[22] 申请日 2000.8.30 [21] 申请号 00126985.2

[30] 优先权

[32] 1999.8.30 [33] JP 31244060/1999

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 中桐康司 佐藤俊忠

武泽秀治 松田宏梦

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

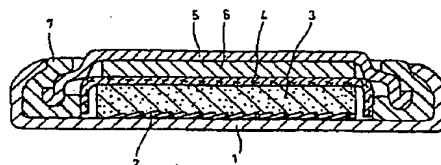
代理人 章鸣玉

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 非水电解质二次电池负极、其制法及非水电解质地二次电池

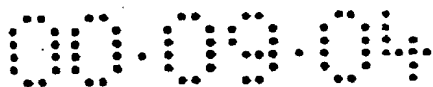
[57] 摘要

本发明的目的是通过改善负极活性物质粒子表面的导电性,提供高容量、且循环放电容量下降较少的非水电解质二次电池用负极。为了达到上述目的,使用由作为构成元素至少包含 Sn 的锂吸藏相和锂非吸藏相形成的粒子和覆盖部分或全部前述粒子表面的导电性材料组成的复合粒子作为负极。所用导电性材料为导电性高分子、碳材和金属材料中的任一种。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 非水电解质二次电池用负极, 所述负极由作为构成元素至少包含 Sn 的
5 锂吸藏相和锂非吸藏相形成的活性物质粒子和覆盖部分或全部前述活性物质
粒子表面的导电性材料组成的复合粒子构成。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用负极, 其中, 前述锂吸藏
相至少包含 1 种选自元素周期表的 2 族元素、过渡元素、12 族元素、13 族元
素和 14 族元素的元素作为其他构成元素, 这种元素与 Sn 形成固溶体或金属间
化合物。

10 3. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用负极, 其中, 前述活性物
质粒子的表面积的 10% 以上被前述导电性材料覆盖。

4. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用负极, 其中, 前述导电性
材料为导电性高分子、碳材和金属材料中的至少 1 种。

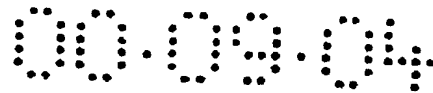
15 5. 如权利要求 4 所述的非水电解质二次电池用负极, 其中, 前述碳材中
包含纤维状碳。

6. 如权利要求 4 所述的非水电解质二次电池用负极, 其中, 前述纤维状
碳的 (002) 面的格子面间隔 d_{002} 为 3.35~3.70 埃、长为 1~20 μm 、直径为 0.1~
0.5 μm , 碳材中的纤维状碳占前述复合粒子的 1~20 重量%。

20 7. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用负极的制造方法, 其特征在
于, 包括将负极活性物质材料浸泡在溶有导电性高分子材料的有机溶剂中后,
使其干燥, 导电性材料覆盖部分或全部活性物质粒子表面, 制得前述复合粒子
的步骤。

25 8. 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用负极的制造方法, 其特征在
于, 包括使主要由压缩力和磨碎力产生的机械能量作用于负极活性物质材料和
导电性材料的混合物, 通过在活性物质粒子表面压延导电性材料使其覆盖在粒
子表面的所谓机械化学反应, 使导电性材料覆盖部分或全部活性物质粒子表
面, 制得前述复合粒子的步骤。

9. 非水电解质二次电池, 所述电池具备可使锂进行可逆的电化学反应的
正极、有机溶剂溶有锂盐的非水电解质和权利要求 1 所述的负极。



说明书

非水电解质二次电池负极、其制法及

非水电解质二次电池

5

本发明涉及高容量、且循环放电后容量的下降有所改善的非水电解质二次电池用负极及其制造方法。

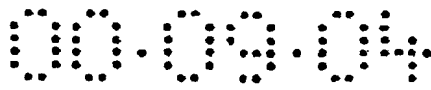
近年，具有高起电力和高能量密度的锂离子二次电池的需求随着移动通信器材和便携式电子仪器的发展而增长。这种锂二次电池的负极材料如果采用锂金属，则能够获得较高的能量密度。但是，充电时会在负极析出树枝状晶体，如果反复充放电，则树枝状晶体会成长，刺破隔层到达正极侧，存在引起内部短路的可能性。

此外，由于析出的树枝状晶体的比表面积较大，所以，反应活性较高，在其表面与电解液中的溶剂反应，形成了导电性较差的固体电解质等界面皮膜。这样，电池内部电阻增加，产生游离于导电网络之外的孤立粒子，最终导致充放电效率，即循环特性降低。因此，使用锂金属作为负极材料的二次电池存在安全性和循环特性的问题。

目前，使用可吸藏-释放锂离子的碳材代替锂金属作为负极材料的电池正走向实用化。一般，由于碳材形成的负极不会析出金属锂，所以，不存在树枝状晶体造成内部短路的问题。但是，用石墨作为碳材使用时，其理论容量为 372mAh/g，不及锂金属单体的理论容量的十分之一，不能够获得令人满意的容量。

众所周知，能和锂形成化合物的单体金属 Sn 是能够满足高容量化的负极活性物质。Sn 的含锂最多的化合物是化学式 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 表示的化合物。使用了这种化合物后，一般无金属锂析出，所以不存在树枝状晶体造成内部短路的问题。此外，化合物和单体 Sn 间的电化学容量为 993mAh/g，大于石墨的理论容量。

日本专利公开公报平 9-63651 号提出了作为容量高于碳材的化合物负极材料的由至少包含 1 种选自 4B 族元素、P 和 Sb 的元素的金属间化合物形成的具有 CaF_2 型、ZnS 型或 AlLiSi 型结晶结构的负极材料等。此外，日本专利公开公报平 11-135120 号提出了由可使锂离子插入-脱离的单体或化合物活性物



质和碳材形成的复合粒子作为负极材料的方案。

但是，上述容量高于碳材的和锂形成化合物的 Sn 与碳材相比，存在充放电循环特性较差的问题。即，由于充电反应使锂插入而形成化合物引起的膨胀，以及放电反应使锂脱离引起的收缩，活性物质粒子最终被微细化。也就是说，由于反复进行的充放电反应中的体积差的二相变化，材料受损出现龟裂，活性物质粒子被微细化。微细化的活性物质粒子间失去导电性，也无电化学活性，充放电容量下降。

另一方面，日本专利公开公报平 9-63651 号提出了与上述 Sn 等单体材料不同，包含至少 1 种选自 4B 族元素、P 和 Sb 的元素的金属间化合物形成的具有 CaF_2 型、ZnS 型或 AlLiSi 型结晶结构的负极材料等作为循环寿命特性有所改善的负极材料的方案。这种材料的充放电循环特性优于 Li-Pb 合金负极材料，所具备的容量也高于石墨负极材料。但是，10~20 次循环后的充放电循环中的放电容量明显减少，即使是最好的 Mg_2Sn ，在约 20 次循环后的容量也减少至初期容量的 70% 左右。这是因为这些材料的活性物质粒子出现若干膨胀和收缩，进行充放电时很难维持其与导电剂的接触状态，出现与导电剂的接触程度不佳的粒子。

此外，日本专利公开公报平 11-135120 号提出了将可使锂离子插入-脱离的单体或化合物组成的活性物质和碳材构成的复合粒子作为负极材料的方案。活性物质和碳材构成的复合粒子是可使锂离子插入-脱离的单体或化合物组成的活性物质被碳材覆盖的粒子。但是，对应于表面覆盖的碳材，构成内部活性物质的单体或化合物中的任何一种都是可使锂离子吸藏和脱离的材料，所以，粒子本身会出现上述膨胀和收缩。

另外，用碳材仅覆盖包含 Sn 原子的活性物质材料的表面较困难，也很难防止因膨胀和收缩而导致的活性物质粒子的劣化。

本发明的目的是提供使用了包含高容量的 Sn 元素的活性物质粒子，即使因锂的电化学吸藏和释放而反复出现膨胀和收缩，也很难引起粒子微细化，维持活性物质粒子和导电剂的接触，使充放电循环寿命特性有所提高的非水电解质二次电池用负极材料。

为了解决上述问题，本发明的非水电解质二次电池用负极的特征是，采用作为构成元素至少包含 Sn 的吸藏锂的相和不吸藏锂的相组成的活性物质粒子和覆盖部分或全部前述活性物质粒子表面的导电性材料形成的复合粒子作为

负极材料。

前述吸藏锂的相至少包含 1 种选自元素周期表的 2 族元素、过渡元素、12 族元素、13 族元素和 14 族元素的元素作为其他构成元素，这种元素与 Sn 形成固溶体或金属间化合物。

- 5 作为本发明负极材料的前述复合粒子中的活性物质粒子达到了高容量化，即使随着锂的电化学吸藏和释放出现活性物质粒子的膨胀和收缩，也可维持其表面覆盖的导电性材料与活性物质粒子接触，使循环特性有所提高。

图 1 为本发明实施例所用的负极评估用试验电池的纵截面图。

- 10 图 2 表示实施例的负极活性物质粒子的表面被导电性材料覆盖的比例和容量维持率的关系。

- 15 如前所述，本发明的非水电解质二次电池用负极材料是锂吸藏相和锂非吸藏相组成的活性物质粒子和覆盖其部分或全部表面的导电性材料构成的复合粒子。由于锂吸藏相和锂非吸藏相共存于活性物质粒子中，所以，能够缓解全部活性物质的膨胀和收缩。而且，两者不是简单地接触，覆盖活性物质粒子表面的导电性材料可缓解进一步的膨胀和收缩，并可维持活性物质粒子间的导电性网络的工作。

本发明的非水电解质二次电池用负极的制造方法包括将负极活性物质材料浸泡在溶有导电性高分子材料的有机溶剂中后，使其干燥，导电性材料覆盖部分或全部负极活性物质粒子表面的步骤。

- 20 本发明的非水电解质二次电池用负极的另一制造方法包括使主要由压缩力和磨碎力产生的机械能量作用于负极活性物质材料和导电性材料的混合物，进行在负极活性物质粒子表面压延导电性材料，使其覆盖在粒子表面的所谓机械化学反应，使导电性材料覆盖部分或全部活性物质粒子表面的步骤。

- 25 本发明的非水电解质二次电池具备可使锂离子进行可逆的电化学反应的正极、使锂盐溶于有机溶剂的非水电解质和上述负极。

- 30 本发明所用的活性物质粒子中的锂吸藏相中包含作为构成元素的 Sn 和至少 1 种其他元素，该至少 1 种其他元素可选自元素周期表的 2 族元素、过渡元素、12 族元素、13 族元素和 14 族元素。而且，该至少 1 种其他元素与 Sn 形成固溶体或金属间化合物。锂非吸藏相也可以是不吸藏锂的单体、固溶体或金属间化合物。由至少 2 相构成的活性物质粒子的平均粒径最好在 $0.01\mu\text{m}$ 以上， $50\mu\text{m}$ 以下。

本发明所用的导电性材料当然是具有高导电性的材料，另外还必须具备即使活性物质粒子膨胀时或活性物质粒子收缩时也可保持与活性物质粒子接触的功能。这种导电性高分子材料可采用聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚亚苯衍生物等材料。此外，碳材中，石墨类碳包括天然石墨（鳞片状石墨等）、人造石墨、膨胀石墨等石墨，非晶质碳包括乙炔黑、灶间炭黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、夏季黑油炭黑等炭黑类等。其中，特别好的是鳞片状天然石墨或人造石墨、膨胀石墨、乙炔黑和灶间炭黑。由于利用广角 X 射线衍射算出的碳的 (002) 面的层间距 d_{002} 在 0.335nm 以上 0.339nm 以下，所以，石墨类碳的导电性较好。所用石墨类碳粒子的中值粒径较好在 $30\mu\text{m}$ 以下，更好在 $20\mu\text{m}$ 以下。此外，后

10 所述的含有纤维状碳的粒子也较好。

金属材料包括镍、钴、铜、锰、铁、铂、金、银、钯等金属等。其中，特别好的是镍、钴和铜。金属材料粒子的中值粒径较好在 $20\mu\text{m}$ 以下，更好在 $10\mu\text{m}$ 以下。还可使用中值粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的超微粉。

如果使用含有纤维状碳的碳材，则效果更好。这种纤维状碳材包括聚丙烯腈系碳纤维、沥青系碳纤维或气相成长碳纤维等，可使用其中的任一种。气相成长碳纤维与聚丙烯腈系碳纤维、沥青系碳纤维相比，具有高石墨化性，导电性良好，所以，最好的是气相成长碳纤维。气相成长碳纤维是气化的烃类在高温下热分解，获得碳纤维，然后在 1000°C 以上的高温下再进行热处理而获得的。

15

20 这些导电性材料可单独使用，也可 2 种以上混合使用。

本发明的活性物质粒子表面被导电性材料覆盖的比例最好为活性物质粒子整个表面积的 10% 以上。由于全部表面积的 10% 以上被覆盖，所以，导电性材料的覆盖效果甚佳。导电性材料的覆盖厚度最好在 $0.01\mu\text{m}$ 以上， $10\mu\text{m}$ 以下。如果厚度在 $0.01\mu\text{m}$ 以下，则导电性较差，如果超过 $10\mu\text{m}$ ，则锂离子对活性物质的扩散会下降。此外，本发明的导电性材料的用量最好占负极材料的复合粒子的 5 重量% 以上 80 重量% 以下。如果不足 5 重量%，则导电性材料对应于活性物质粒子的体积过小，所以，不能够使活性物质粒子间具有充分的导电性，电池内部的电阻增大，存在从导电网络中孤立出来的粒子。如果超过 80 重量%，则单位体积的充放电容量较小。

25

30 这里，对碳材中的纤维状碳进行说明。由于纤维状碳与以往的乙炔黑和人造石墨相比，形状细小且较柔软，所以，与活性物质粒子的接触点较多。特别



是活性物质粒子的形状接近球状时，如果活性物质粒子与以往作为导电剂的碳材接触，以鳞片状碳材为例，两者仅仅是点接触。但是，纤维状碳可在球状粒子周围粘合纤维形成线接触，这样就增加了活性物质粒子和导电剂的接触点。这一事实可通过扫描型电子显微镜(SEM)等确认。此外，纤维状碳与乙炔黑和人造石墨相比，应付微小位移的复原力较弱。在具有一定直径的粉体加压容器中，以一定压力(1000kg/cm²)加压后，测定停止施压时的回复量，如表 1 所示，纤维状碳与乙炔黑和鳞片状人造石墨相比，具有约 2~40 倍的复原率。

表 1

导电剂	气相成长纤维状碳	乙炔黑	鳞片状人造石墨
*复原率	60~80%	20~30%	2~5%

*复原率 = (加压后的粉末高度 / 加压前的粉末高度) × 100%

如上所述，用纤维状碳覆盖含有 Sn 的活性物质粒子，能够增加活性物质粒子和纤维状碳的接触点，应付微小位移的复原力也较大，所以，含有 Sn 的活性物质粒子随着锂的电化学释放而收缩时，维持活性物质粒子和纤维状碳的接触状态的能力大大高于以往，可使活性物质粒子和导电剂保持良好的接触状态。其结果是，因电化学反应而孤立的活性物质粒子不会增加，可发挥出满足实际使用的循环寿命特性。

纤维状碳最好是 X 射线衍射测得的 (002) 面的格子面间隔 d_{002} 在 0.335nm~0.370nm 的范围内的碳。这是因为 d_{002} 在 0.335nm 以下的纤维状碳很难制得，超过 0.370nm 的碳的导电性较差。此外，纤维状碳的长度最好在 1μm 以上 20μm 以下。如果纤维状碳的长度不足 1μm，则活性物质粒子间的电连接不佳。如果超过 20μm，则纤维状碳相互缠绕而凝集。另外，纤维状碳的直径最好在 0.1μm 以上 0.5μm 以下。这是因为纤维状碳的直径如果小于 0.1μm，则制造较困难，如果超过 0.5μm，则与活性物质粒子的接触部分就减少了。如果是上述形状，则难以凝集，分散性良好。

碳中的纤维状碳的含量最好占构成负极的前述复合粒子的 1 重量%以上，20 重量%以下。如果不足 1 重量%，由于纤维状碳的体积较小，所以不能够显现本发明的效果。如果超过 20 重量%，则单位体积的充放电容量较少。

构成本发明的负极材料的活性物质粒子由于包含作为构成元素的高容量

的 Sn, 所以, 能够实现充放电容量的高容量化。而且, 由于粒子中同时存在锂非吸藏相, 所以, 能够抑制所有粒子的膨胀和收缩。此外, 覆盖全部或部分活性物质粒子的导电性材料可吸收缓和活性物质粒子在充放电时的膨胀和收缩, 所以, 有利于充放电循环特性的改善。用导电性材料覆盖部分或全部活性物质粒子表面后, 显现出以下优点。

一般, 吸藏-释放锂时负极活性物质和集电体间的电子转移是通过混合入导电剂而进行的。但是, 仅混入导电剂使负极活性物质和导电剂进行粒子间接触, 不能够获得充分的接触面积。因此, 本发明中并不是简单地混合负极活性物质和导电剂, 而是用导电性材料覆盖活性物质粒子表面, 这样活性物质粒子的露出部分被导电性较高的材料覆盖, 即使活性物质粒子的导电性较小, 也能够形成导电网络。此外, 因反复充放电而导致粒子微细化的情况下, 用导电性材料覆盖也比以往的简单混合形成更好的导电网络, 所以, 能够减小对充放电循环特性的影响。

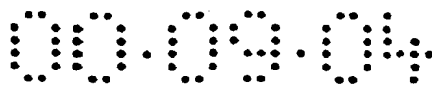
导电性材料对活性物质粒子表面的覆盖比例最好在所有活性物质粒子表面积的 50% 以上。这一覆盖比例可通过电子式探针的精密分析 (EPMA) 等得到确认。如果覆盖比例在 50% 以上, 则相邻的粒子间存在固定在表面的导电性材料部分的接触部分, 这样就容易显现缓和膨胀的效果。

本发明所用的负极材料的一种制造方法如下所述。首先, 对导电性材料覆盖前的活性物质粒子的制造方法进行说明。上述活性物质粒子由固溶体或金属间化合物形成。按照规定比例在高温下使构成元素混合熔融, 用干式喷雾法、辊筒急冷法、旋转电极法等方法使熔融物急冷后, 凝固就可获得上述活性物质粒子。此时, 根据需要粉碎、分级, 调节粒径。再根据需要, 在低于金属状态图中对应于粒子构成元素比例的固相线温度的温度下进行热处理, 就凝固获得较好的固溶体或金属间化合物的组织。

上述方法通过熔融物的急冷凝固, 获得了由锂吸藏相和锂非吸藏相构成的活性物质粒子。通过其后的热处理, 可提高锂吸藏相和锂非吸藏相的相均一性。即使是不进行热处理的情况, 也能够获得上述活性物质粒子。此外, 急冷凝固的方法并不仅限于上述方法。

此外, 获得活性物质粒子的方法还包括以下方法。

用电镀法在仅由锂吸藏相形成的粉末表面附着由锂非吸藏相的构成元素形成的层, 然后, 在低于金属状态图中锂吸藏相的固相线温度的温度下进行热



处理，就可获得上述活性物质粒子。另外，也可通过机械溶合法等获得上述粒子。利用机械溶合法，不进行热处理就可获得 2 相共存的活性物质粒子。此外，附着方法不仅限于上述方法。

以下，对用导电性材料覆盖以上方法获得的活性物质粒子表面的方法进行说明。

首先，所用导电性材料为高分子材料时，例如，将活性物质粒子浸泡在溶解了导电性高分子的有机溶剂中。然后，通过干燥和热处理使有机溶剂蒸发，使仅有导电性高分子覆盖粒子表面。此外，其他导电性材料的覆盖方法包括使用压缩磨碎式微粉碎机，使主要由压缩力和磨碎力产生的机械能量作用于活性物质和导电性材料间，进行在活性物质表面压延导电性材料，使其覆盖在其上的机械化学反应的方法。具体方法包括杂交法、机械合并法、シータコンボーズ法、机械磨碎法和球磨法等。采用了机械化学反应的情况下，压缩力和磨碎力产生的机械能量起作用，利用磨擦热使导电性材料覆盖在暂时处于极高能量状态下的活性物质表面，所以，活性物质和导电性材料的结合极为牢固。

其他覆盖方法包括利用 CVD 法使有机物的热分解物覆盖的方法和采用了等离子法在活性物质表面形成被覆层的方法等。另外，其他的用导电性材料覆盖活性物质粒子表面的方法还包括使用了粘合剂的方法，以及利用分散在气相中的粉体互相接触时产生的磨擦电进行表面吸附的方法等。

本发明的活性物质粒子的活性相包含作为构成元素的高容量的 Sn，有利于充放电容量的高容量化。虽然非活性相对充放电无影响，但可缓解活性相的膨胀收缩，并可防止活性相的凝集。而且，固定在粒子表面的导电性材料可缓解包含非活性相的活性物质粒子的膨胀收缩，并可防止粒子间的导电网络的切断。

在上述复合粒子中加入导电剂和粘合剂等形成合剂，再将该合剂涂布在集电体表面就可制得本发明的非水电解质二次电池用负极。此外，与同样在集电体表面涂布包含导电剂和粘合剂等合剂而制得的非水电解质二次电池用正极结合，再与溶剂和溶于该溶剂的锂盐形成的非水电解质结合，就可制得非水电解质二次电池。

在集电体表面涂布能够使锂通过电化学反应可逆地插入和释放的正极材料中包含导电剂和粘合剂等合剂就可制得本发明的非水电解质二次电池所用的正极。本发明所用的正极材料可采用含锂或不含锂的化合物。含锂的过渡



金属氧化物包括 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M 为 Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B 中的至少 1 种元素, x 为 0~1.2, y 为 0~0.9, z 为 2.0~2.3)。上述 x 值为充放电开始前的值, 随着充放电的进行而增减。此外, 可使用过渡金属氧族元素化合物、钒氧化物及其锂化合物、铌氧化物及其锂化合物、使用了有机导电性物质的共轭系聚合物、硫有机化合物、シェブレル相化合物、活性炭、活性炭纤维等其他正极材料。也可混合使用数种不同的正极材料。对正极活性物质粒子的平均粒径无特别限定, 最好为 1~30 μm 。

上述非水电解质二次电池用电极中所用的导电剂并不是固定在本发明所用的活性物质粒子表面的导电剂, 而是以混合入负极和正极材料的状态使用, 只要是导电性材料即可。该导电性材料包括天然石墨(鳞片状石墨等)、人造石墨、膨胀石墨等石墨类, 乙炔黑、灶间炭黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、夏季黑油炭黑等炭黑类等, 可单独使用也可使用它们的混合物。负极中可使用铜、镍等金属粉末和聚亚苯衍生物等有机导电性材料, 正极中可使用在正极材料的充放电电位下不发生化学变化的导电剂, 如氟化碳、铝等金属粉末类、氧化锌、钛酸钾等导电性金属须晶类、氧化钛等导电性金属氧化物或聚亚苯衍生物等有机导电性材料等。这些导电剂中, 特别好的是人造石墨、乙炔黑。本发明的负极材料的复合粒子由于本身具备导电性, 所以, 即使不添加导电剂, 也可发挥作为电池的作用。

上述非水电解质二次电池用电极所用的粘合剂为热塑性树脂和热硬化性树脂中的任一种。本发明的较好的粘合剂包括聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟乙烯共聚体、四氟乙烯-六氟丙烯共聚体、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚体、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚体、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚体、乙烯-四氟乙烯共聚体、聚三氟氯乙烯、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚体、丙烯-四氟乙烯共聚体、乙烯-三氟氯乙烯共聚体、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚体、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯醚-四氟乙烯共聚体、乙烯-丙烯酸共聚体, 丙烯共聚体或前述材料的(Na^+)离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸共聚体或前述材料的(Na^+)离子交联体、乙烯-丙烯酸甲酯共聚体或前述材料的(Na^+)离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚体或前述材料的(Na^+)离子交联体, 这些材料可单独使用也可混合使用。

上述非水电解质二次电池用负极的集电体只要是不会引起构成的电池发



生化学变化的导电体即可。例如，可使用不锈钢、镍、铜、钛、碳、导电性树脂等，还可使用在铜和不锈钢表面镀上了碳、镍或钛的材料。特别好的是铜或铜合金。也可使用这些材料的表面经过氧化后获得的材料。此外，还可通过表面处理在集电体表面形成凹凸。材料的形状除了薄片状，还可以是薄膜状、片状、网状、冲孔状，可使用网状体、多孔质体、发泡体、纤维群的成型体等。对厚度无特别限定，一般为 $1\sim 500\mu\text{m}$ 。

上述非水电解质二次电池用正极的集电体只要是在所用正极材料的充放电电位处不会发生化学变化的导电体即可。例如，可使用不锈钢、铝、钛、碳、导电性树脂等，还可使用在铝和不锈钢表面镀上了碳或钛的材料。特别好的是铝铜或铝合金。也可使用这些材料的表面经过氧化后获得的材料。此外，还可通过表面处理在集电体表面形成凹凸。材料的形状除了薄片状，还可以是薄膜状、片状、网状、集束状，可使用网状体、多孔质体、发泡体、纤维群和非织造布的成型体等。对厚度无特别限定，一般为 $1\sim 500\mu\text{m}$ 。

上述非水电解质二次电池用电极的电极合剂中除了导电剂和粘合剂之外，还可加入填充物、分散剂、离子传递体、增压剂及其他各种添加剂。填充物只要是不会使构成的电池发生化学变化的纤维状材料即可。一般，可使用聚丙烯、聚乙烯等烯烃类聚合物，玻璃和碳等纤维。对填充物的添加量无特别限定，较好是对应于电极合剂为 $0\sim 30$ 重量%。本发明的负极板和正极板的构成中，最好至少在正极合剂面的对面为负极合剂面。

上述非水电解质二次电池用非水电解质由溶剂和溶于该溶剂的锂盐组成。非水溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酸酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯类，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙甲酯、碳酸二丙酯等链状碳酸酯类，甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯类， γ -丁内酯等 γ -内酯类，1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷等链状醚类，四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚类，二甲亚砜、1,3-二氧杂戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧杂戊环、乙腈、丙腈、硝基甲烷、甘醇甲基乙基醚、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧杂戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙烷磺内酯、苯甲醚、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮等非质子性有机溶剂。它们可单独使用也可2种以上混合使用。其中，较好的是环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合系或环状碳酸酯、链状碳酸酯和脂肪族羧

酸酯的混合系。

溶于上述溶剂的锂盐包括 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯化硼锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺类等。它们可单独或2种以上组合用于电解液等，其中，特别好的是包含 LiPF_6 的电解液。

对上述电解质在电池中的添加量无特别限定，可根据正极材料和负极材料的量及电池的尺寸决定。对电解质在非水溶剂中的溶解量无特别限定，较好为 $0.2 \sim 2\text{mol/l}$ ，特别好为 $0.5 \sim 1.5\text{mol/l}$ 。

除了电解液之外，还可使用固体电解质。固体电解质被分为无机固体电解质和有机固体电解质。无机固体电解质包括锂的氮化物、卤化物和含氧酸盐等。其中， Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化磷化合物等较有效。有机固体电解质包括聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚磷嗪、聚ポリアジリジン、聚乙烯硫、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯等和它们的衍生物、混合物、复合体等聚合物材料。

使正极合剂和负极合剂中包含可吸收保留溶剂和溶于该溶剂的锂盐组成的有机电解液的聚合物材料，以及吸收保留有机电解液的聚合物形成的多孔性隔层和正极、负极一起构成电池。聚合物材料只要能够吸收保留有机电解液即可，其中特别好的是偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚体。

为了达到改善放电容量和充放电特性的目的，还可在电解质中添加其他化合物。例如，亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环状醚、乙二胺、 $n\text{-グライム}$ 、吡啶、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、冠醚类、季铵盐、乙二醇二烷基醚等。

本发明所用的隔层为具有较大的离子透过性和规定的机械强度的绝缘性微多孔性薄膜。最好具备在一定温度以上将孔堵塞，可引起抵抗的功能。从耐有机溶剂性和疏水性考虑，可采用聚丙烯、聚乙烯等单独或组合而成的烯烃类聚合物或玻璃纤维等构成的片状物或非织造布或织造布。隔层的孔径最好设定在不会使从电极片脱离的正负极材料、粘合剂、导电剂透过的范围内。例如，较好在 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 的范围内。隔层的厚度一般为 $10 \sim 300\mu\text{m}$ 。空孔率由电子和离子的透过性、材料和膜压决定，一般为 $30 \sim 80\%$ 。

电池的形狀可以是硬币型、钮扣型、片状、层叠型、圆筒型、扁平型、四方型，可适用于汽车等大型机器。此外，本发明的非水电解质二次电池可用于

便携式电脑、便携式电气产品、家用小型电力储存装置、助动车、汽车、高级电动汽车等，对其用途无特别限定。

以下，通过实施例对本发明进行更为详细的说明，但本发明并不仅限于这些实施例。

5

实施例 1

表 2 表示本实施例所用的负极材料(材料 A~C)的锂吸藏相和锂非吸藏相及装配时的元素比例。按照规定的元素比例将构成负极材料的各元素的粉体或块状物投入熔解槽中，使它们熔融。用辊筒急冷法使熔融物急冷并凝固后，获得凝固物。用球磨机粉碎该凝固物，用筛子分级后，获得粒径在 $45\mu\text{m}$ 以下的粒子材料 A~C。用电子显微镜观察这些活性物质材料的断面，确认其包含表 2 所示锂吸藏相和锂非吸藏相。

表 2

负极材料	锂吸藏相	锂非吸藏相	装配比例/原子%
材料 A	Mg_2Sn	Mg	$\text{Sn}:\text{Mg}=25:75$
材料 B	CoSn_2	Co	$\text{Sn}:\text{Co}=40:60$
材料 C	NiSn_2	Ni	$\text{Sn}:\text{Ni}=40:60$

15

构成本实施例所用的活性物质粒子的元素中，对应于 Sn 元素，使用了 2 族元素中的 Mg，过渡元素中的 Co 和 Ni，如果使用除此之外的 12 族元素、13 族元素、14 族元素等各族元素也能够获得同样的效果。此外，对活性物质粒子的构成元素的装配比例无特别限定，相为 2 相以上，1 相是以 Sn 为主体的相，另 1 相为锂非吸藏相，对相组成也无特别限定。锂吸藏相并不是仅由表 2 所示 Sn 的金属间化合物构成，除了 Sn 之外，还存在微量的 O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P 等元素。锂非吸藏相不是仅由表 2 所示单体构成，包含构成各固溶体和金属间化合物的元素和微量的 O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P 等元素。

25

以下，对导电性材料对活性物质粒子表面的覆盖情况进行说明。

所用导电性材料为高分子时，采用将材料 A~材料 C 浸泡在导电性高分子的有机溶剂溶液中的方法。将各粒子浸泡在聚苯胺(日东电工制)的 N-甲基-2-

吡咯烷酮溶液中后，加热干燥，使导电性材料固定在活性物质粒子表面。

使用其他导电性材料时，采用使用了压缩磨碎式微粉碎机的机械合并法。起始原料的量是活性物质材料 180g，导电性材料 20g。粉碎机的旋转速度为 1800rpm，处理时间为 20 分钟。高速旋转产生的离心力使导电性材料挤入活性物质材料表面。此时，产生压缩力和磨碎力，能够将导电性材料压延覆盖在负极活性物质表面。上述方法中，活性物质粒子表面覆盖了以下导电性材料。如天然石墨(关西热化学株式会社制，NG-7)、人造石墨(テ、ムカル株式会社制，KS6)、乙炔黑(电气化学工业制)、灶间炭黑(狮王制)、镍超微粉末(真空冶金制)、钴粉(真空冶金制)、铜粉(高纯度化学制)。分别使用 d_{50} 在 0.340nm 左右、长 10 μ m 左右、直径在 0.25 μ m 左右的纤维状碳和人造石墨的 1:1 重量比的混合物。所得复合粒子中导电性材料固定在活性物质粒子表面的情况可用 SEM 确认。

以下，对负极材料的性能评估法进行说明。图 1 表示 2320 号(直径为 2.3mm，总高为 2.0mm)硬币型试验电池。使用该试验电池，测定负极材料的充放电容量等电化学特性。

图 1 中，1 表示不锈钢板制外壳。外壳 1 的内底面焊上了不锈钢制网眼钢板构成的集电体 2，该集电体上一体化形成了负极材料构成的试验极 3。试验极 3 上覆盖了微孔性聚丙烯膜构成的隔层 4。不锈钢制盖子 5 的内面压合了金属锂极 6。在外壳 1 和盖子 5 内注入有机电解液后，在两者间插入聚丙烯制垫圈 7，将外壳开口端捆紧后密封，获得试验电池。

本实施例中，使用通过机械合并法用导电性材料覆盖表 2 中的材料 A~材料 C 而形成的复合粒子构成了试验极 3，即，在所述复合粒子中以规定量混合作为导电剂的人造石墨和作为粘合剂的聚偏氟乙烯获得合剂，将该合剂涂布在集电体 2 上一体成型为试验极 3。成型于外壳 1 内的试验极 3 在 80℃充分减压干燥后，装配成试验电池。此外，作为比较例，由在表 2 的材料 A~材料 C 中以规定量混合入前述人造石墨和聚偏氟乙烯而获得的合剂形成试验极。负极合剂的混合比是，实施例中，活性物质材料、覆盖其表面的导电性材料、导电剂、粘合剂的重量比为 85:5:5:5，比较例中，活性物质材料、导电剂和粘合剂的重量比为 85:10:5。

所用有机电解液为在碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的等体积混合溶剂中溶解作为溶质的六氟化磷酸锂而获得的浓度为 1mol/l 的溶液。试验电池在进行充

放电时，充电和放电的电流密度都为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，首先，充电至 0V 后，放电至 3V 。在此条件下，在 20°C 的恒温槽内进行 300 次的充放电循环，算出对应于初期放电容量的 300 次循环后的放电容量比作为容量维持率。这里的充放电是指电池的充放电反应。即，锂对负极的吸藏反应为充电，锂的释放反应为放电。

5 其结果如表 3 所示。

表 3

负极材料	导电性材料	(实施例) 容量维持率(%)	(比较例) 容量维持率(%)
材料 A	聚苯胺	87	61
材料 A	天然石墨	82	
材料 A	人造石墨	86	
材料 A	乙炔黑	83	
材料 A	灶间炭黑	80	
材料 A	纤维状碳+人造石墨	89	
材料 A	镍	75	
材料 A	钴	73	
材料 A	铜	76	
材料 B	聚苯胺	84	60
材料 B	天然石墨	79	
材料 B	人造石墨	85	
材料 B	乙炔黑	82	
材料 B	灶间炭黑	78	
材料 B	纤维状碳+人造石墨	86	
材料 B	镍	72	
材料 B	钴	72	
材料 B	铜	74	
材料 C	聚苯胺	86	64
材料 C	天然石墨	84	
材料 C	人造石墨	87	
材料 C	乙炔黑	84	
材料 C	灶间炭黑	82	
材料 C	纤维状碳+人造石墨	88	
材料 C	镍	76	
材料 C	钴	76	
材料 C	铜	77	

从表 3 可看出, 负极活性物质粒子表面被导电性材料覆盖, 并使用混合了作为导电剂的人造石墨的负极, 与不用导电性材料覆盖仅混合了人造石墨的负极相比, 容量维持率更高, 循环特性更好。由于负极由锂吸藏相和锂非吸藏相构成, 所以, 多少缓解了活性物质材料的膨胀和收缩, 用导电性材料覆盖后上述情况得到进一步缓解。此外, 由于接触面积增大, 所以, 电子转移更顺利, 这样就提高了循环特性。

实施例 2

使用材料 A, 制得包含人造石墨的覆盖比例不同的复合粒子的负极, 对其容量维持率进行研究。以 90: 5: 5 的重量比混合被人造石墨覆盖的材料 A、导电剂和粘合剂制得负极合剂。材料 A 和人造石墨的重量比根据覆盖比例改变, 被人造石墨覆盖的材料 A 占合剂总量的 90 重量%。其结果如图 2 所示。

从图 2 可看出, 材料 A 表面积的 10% 以上被作为导电性材料的人造石墨覆盖, 使循环特性有所改善。从这一事实可认为, 如果覆盖比例低于 10%, 则固定在负极活性物质表面的导电性材料间的接触不佳, 不能够获得最理想的导电网络, 这是充放电效率下降的原因。使用其他活性物质材料和其他导电性材料时也能够获得同样的效果。

实施例 3

本实施例对纤维状碳的 d_{002} 值的变化对放电容量和循环寿命特性的影响进行研究。负极合剂中包含 85 重量%的负极活性物质粒子、5 重量%的覆盖上述粒子的纤维状碳、5 重量%混合的人造石墨和 5 重量%作为粘合剂的聚偏氟乙烯。所用纤维状碳的长约为 $10\mu\text{m}$ 、直径约为 $0.25\mu\text{m}$ 。

表 4

负极材料	d_{002} (埃)	放电容量 (mAh/cm ³)		容量维持率 (%)
		初期循环	300 次循环后	
材料 A	3.35	860	807	94
材料 A	3.5	851	802	94
材料 A	3.7	844	784	93
材料 A	3.9	426	169	40

从表 4 可看出, 如果 d_{002} 值超过 3.70 埃, 则纤维状碳的导电性下降, 活性物质粒子间不具备充分的导电性, 存在从导电网络孤立出来的粒子, 这样不论使用长度和直径多大的纤维状碳, 初期放电容量也会减少, 循环寿命也会急剧变短。因此, 最好使用 d_{002} 值在 3.35 埃以上 3.70 埃以下的纤维状碳。

实施例 4

研究纤维状碳的长度和直径对放电容量和循环寿命特性的影响。所用纤维状碳的 d_{002} 值在 3.40 埃左右。其结果如表 5 所示。

表 5

负极材料	直径 (μm)	长度 (μm)	放电容量 (mAh/cm ³)		容量维持率 (%)
			初期循环	300 次循环后	
材料 B	0.1	0.1	412	169	41
材料 B	0.5		405	162	40
材料 B	1		392	153	39
材料 B	0.1	1	862	808	94
材料 B	0.5		859	806	94
材料 B	1		483	390	81
材料 B	0.1	20	852	799	94
材料 B	0.5		850	792	93
材料 B	1		464	376	81
材料 B	0.1	30	379	151	40
材料 B	0.5		374	135	36
材料 B	1		363	113	31

从表 5 可看出, 纤维状碳的长度不足 $1\mu\text{m}$ 时, 初期循环的放电容量变小, 循环寿命较短。这是因为活性物质粒子间的电连接不佳, 不能够构筑使所有粒子发生电化学反应的导电网络, 出现了不能够进行电化学反应的粒子。如果纤维状碳的长度超过 $20\mu\text{m}$, 则初期循环的放电容量也较小, 且循环寿命变短。

- 5 这是因为纤维状碳互相交错凝集, 使纤维状碳对活性物质粒子的分散性变差, 活性物质粒子和纤维状碳的接触点减少, 出现了不能够进行电化学反应的粒子。此外, 如果纤维状碳的直径超过 $0.5\mu\text{m}$, 则初期放电容量和循环寿命都略受影响, 这是因为细线状纤维状碳的比例减少, 直径方向的面与活性物质粒子的接触比长度方向的面与活性物质粒子的接触容易, 但直径方向的面几乎不具备柔软性, 呈近乎平面的状态, 所以, 难以显现本发明的接触点较多的效果。
- 10

实施例 5

- 研究包含纤维状碳的碳中的纤维状碳的比例对放电容量和循环寿命特性的影响。所用纤维状碳的 d_{002} 值在 0.340nm 左右, 长为 $10\mu\text{m}$ 左右, 直径为 $0.25\mu\text{m}$ 左右。负极合剂中包含 45 重量份的负极活性物质粒子、50 重量份包含纤维状碳的碳材和 5 重量份作为粘合剂的聚偏氟乙烯。此外, 采用 50 重量份的碳材中的一部分被活性物质粒子覆盖的复合粒子作为导电性材料。复合粒子中的纤维状碳的含量和放电容量及容量维持率的关系如表 6 所示。
- 15

20

表 6

负极材料	纤维状碳 的含量(%)	放电容量 (mAh/cm^3)		容量维持率 (%)
		初期循环	300 次循环后	
材料 C	0.1	670	587	88
材料 C	1	667	614	92
材料 C	10	627	594	95
材料 C	20	572	549	96
材料 C	50	483	433	90

从表 6 可看出, 碳材中的纤维状碳的比例如果对应于负极材料的复合粒子在 1 重量%以上 20 重量%以下的范围内, 则材料 C 的活性物质粒子的循环寿命都在 92% 以上, 循环寿命特性良好。纤维状碳的比例对应于负极材料的复合

粒子不足 1 重量%时，难以显现因纤维状碳而使接触点增大和发挥较大复原力的本发明的效果，如果在 20 重量%以上，则充放电容量下降，纤维状碳互相凝集。

上述实施例是以硬币型电池为例进行的试验，如果用圆筒型电池和使用了
5 聚合物电解质的层叠型电池进行试验也能够获得同样的效果。

如上所述，利用本发明，即使活性物质粒子在锂因电化学反应而吸藏-释放时膨胀和收缩，也能够维持活性物质粒子和导电剂的接触，改善充放电循环寿命特性。其结果是，提供了负极材料的容量高于以往的碳材，且循环特性和高效充放电特性良好的非水电解质二次电池。

说明书附图

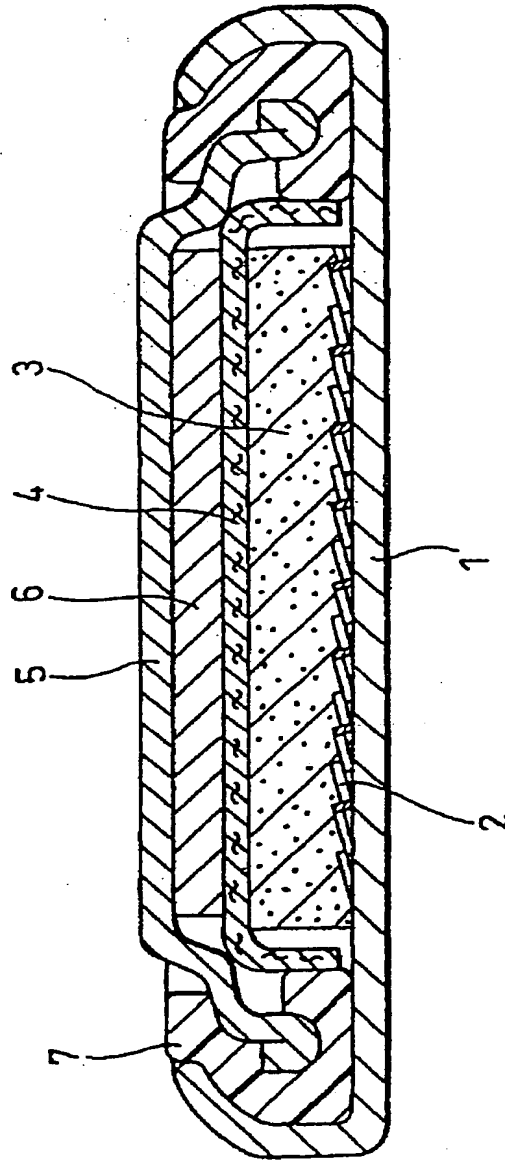


图 1

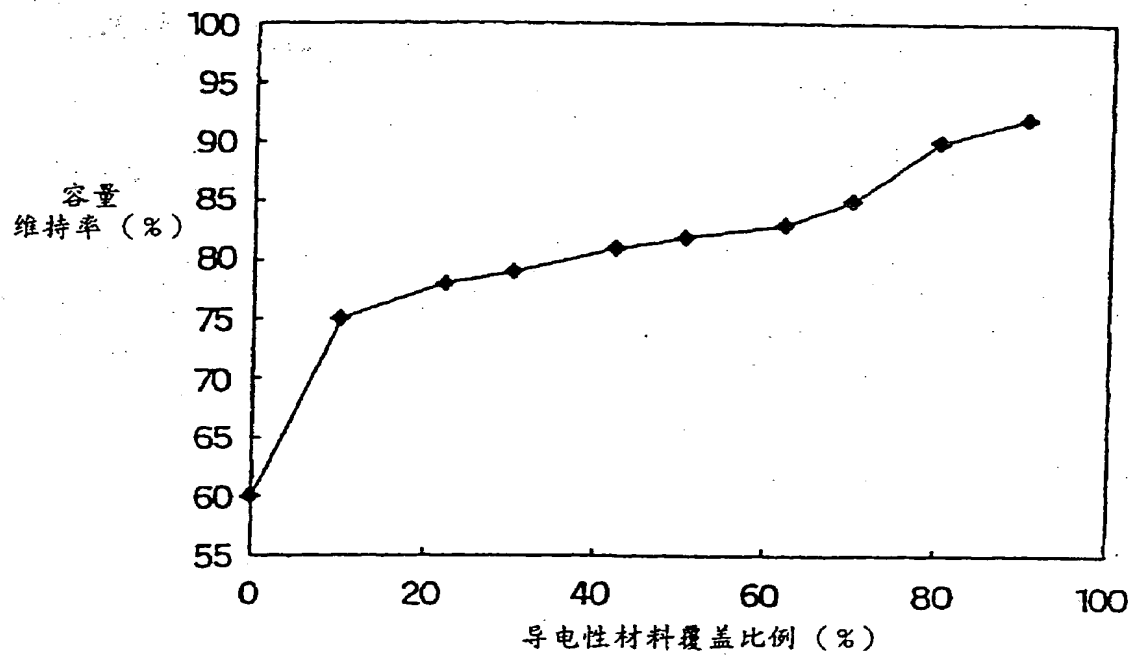


图 2